

# Study on Phthalocyanines with Peculiar Conjugation Systems

著者	福田 貴光
号	48
学位授与番号	1209
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10097/39260">http://hdl.handle.net/10097/39260</a>

氏 名・（本 籍）	ふく    だ    たか    みつ 福   田   貴   光
学 位 の 種 類	博   士（理   学）
学 位 記 番 号	理 第 1 2 0 9 号
学位授与年月日	平 成 16 年 9 月 22 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
研 究 科，専 攻	平成14年6月30日   東北大学大学院理学研究科（博士課程後期 3 年の課程） 化学専攻退学
学 位 論 文 題 目	Study on Phthalocyanines with Peculiar Conjugation Systems (特異的共役構造を持つフタロシアニン誘導体に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査)   教 授 小 林 長 夫 教 授 寺 前 紀 夫, 飛 田 博 実

## 論 文 目 次

Chapter 1	General Introduction
Chapter 2	Mono-aromatic Ring-Fused versus Adjacently Di-aromatic Ring-Fused Tetraazaporphyrins: Regioselective Synthesis and their Spectroscopic and Electrochemical Properties
Chapter 3	Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Studies of Novel Benzo- or 2,3-Naphtho-Fused Tetraazachlorins, Bacteriochlorins, and Isobacteriochlorins
Chapter 4	Synthesis and Spectroscopic and Electrochemical Studies of 1,2-Naphtho-Ring-Fused Tetraazachlorins, Bacteriochlorins, and Isobacteriochlorins- Separation and Characterization of Structural Isomers -
Chapter 5	Deformed Phthalocyanines: Synthesis and Characterization of Phenyl-Substituted Zinc Phthalocyanines at 1,4,8,11,15,18,22, and/or 25-Positions
Chapter 6	Synthesis, Spectroscopic, and Electrochemical Studies of Benzo- and Pyrazino-Fused Push-Pull Type Phthalocyanine Analogues
Chapter 7	Band Deconvolution Analysis of the Absorption and Magnetic Circular Dichroism Spectral Data of a Planar Phthalocyanine Dimer
Chapter 8	Summary and Concluding Remarks
Appendix A	Magnetic Circular Dichroism Spectroscopy on Phthalocyanine Chemistry
Appendix B	A Colormap Analysis Method for Visual Presentation of the Skeletal Deformations of Phthalocyanine Derivatives
Appendix C	Collective NMR Data
Appendix D	X-ray Crystallographic Data (CIF Files)
Appendix E	Published Papers

# 論文内容要旨

本論文は特異的な共役構造を有する新規なフタロシアニン誘導体に関する，合成と分光学的，電気化学的物性に関して纏めた物であり，全8章（Chapter 1-8）および付録として5章（Appendix A-E）からなる。

第一章は本論文全体の序章であり，低対称フタロシアニン研究の歴史的背景を簡単に纏め，本論文の目的を述べたものである。

第二章は一置換，および隣接二置換型テトラアザポルフィリン（TAP）の選択的合成法とそれらの分光学的，電気化学的性質についての研究を纏めたものである。一置換型TAPは主吸収帯であるQ帯に分裂が見られ，縮合する芳香環のサイズが大きいほど分裂幅が大きいことが示された。さらに，分裂した2つの吸収帯のうち，長波長側の成分は短波長成分に比べて振動子強度が小さく，この傾向は縮合する芳香環のサイズが大きいほど顕著になることが示された。一方，隣接二置換型TAPではQ帯の分裂は見られず，骨格の拡大に伴って，段階的なQ帯の長波長化が観測された。TAP骨格に基づく第一還元電位，第一酸化電位は縮合環のサイズが大きくなるほど負側にシフトしたが，その程度は酸化電位側，すなわちHOMOで大きく，LUMOに相当する還元電位の変化は小さかった。従って上述した吸収帯のシフトはHOMOの不安定化に基づくものであると結論付けられた。また，これらの結果は分子軌道計算によっても裏付けられた。

第三章ではベンゾ環，または2,3-ナフト環が縮合し，テトラメチルスクシノニトリルを還元サイトとして用いたテトラアザクロリン（TAC），バクテリオクロリン（TABC），およびイソバクテリオクロリン（TAiBC）の合成とそれらの分光学的，電気化学的性質についての研究を纏めたものである。得られた化合物についてNMR，X線結晶構造解析，吸収，MCDを含む各種分光学，電気化学測定を用いて構造と性質を詳細に調べた。結晶構造解析よりTAiBCの還元サイトは平面からやや歪んだ構造を有していることが分かった。TACとTABCでは大きく分裂したQ帯が観測され，分裂幅は2,3-ナフト環が縮合した誘導体の方が，対応するベンゾ環が縮合した誘導体に比べて小さかった。一方，TAiBCでは明瞭なQ帯の分裂は見られず，MCD測定からQ帯は僅かに分裂した2成分から構成されていることが明らかとなった。TACとTABCの第一還元電位は近い値であるのに対して，TAiBCの第一還元電位はより負側に観測された。一方，TABCとTAiBCは近い第一酸化電位を示すのに対して，TACの第一酸化電位はより正側に観測された。この結果は分子軌道計算からも支持された。本研究では，低対称フタロシアニンとしては初めて，DFT法を用いた振動スペクトルの解析を行い，構造と振動スペクトルの相関を示すことに成功した。

第四章は1,2-ナフト環が縮合したTAC，TABC，およびTAiBCの合成と，構造異性体の分離，構造決定，そして分光学的，電気化学的性質についての研究を行った。可能な9種の誘導体全てを薄層クロマトグラフィー，またはHPLCを用いて単離することに成功し，各種プロトンNMRの測定からそれらの構造を決定した。各異性体間で生成比が異なることが分かり，DFTレベルの構造最適化計算から，これは分子内立体反発の影響によるものであることが示唆された。TACとTABCの吸収スペクトルでは第三章で議論した2,3-ナフト縮合誘導体と同様に，2つに分裂したQ帯が観測されたが，異性体同士では顕著なスペクトルの違いは見られなかった。一方TAiBCのQ帯波長には各誘導体によって若干の違いが現れた。これらの化合物の分光学的，および電気化学的性質は，対応する2,3-ナフト縮合誘導体よりもむしろベンゾ環縮合誘導体に類似していることが分かった。このことは分子軌道計算からも再現された。

第五章では1,4,8,11,15,18,22および（または）25位にフェニル基を置換した一連の亜鉛フタロシアニン誘導体について，合成，構造決定，物性評価を行ったものである。3,6-ジフェニルフタロニトリルとo-

フタロニトリルを混合し、酢酸亜鉛とともに反応すると置換基の立体反発が少ない誘導体が主生成物として得られた。一方、同じ原料を用いてリチウム法による反応を行うと、今度は置換基の立体反発が大きい誘導体の生成比が増大した。構造異性体の関係にある隣接二置換型と対面二置換型についてはプロトンNMRの結果から構造を決定し、その他の誘導体についてはNMR, MALDIマス法を駆使して構造決定を行った。各化合物の立体構造（歪み構造）はX線結晶構造解析によって実験的に得ることができた。その結果、置換フェニル基の重なりがある誘導体では、その重なりによってフタロシアニン骨格が平面から大きく歪んだ構造を有していることが明らかとなった。一方で、フェニル基を有していないサイトは比較的高い平面性を保っていることも確認された。しかし、DFT最適化構造では、分子内の他の部位が歪んでいる場合、その影響でたとえフェニル基を有していないサイトであっても多少の歪みが生じるといふ、実験結果とは異なる予測が得られた。この結果は、結晶中における分子間のパッキングの効果を考慮することで妥当に説明できた。即ち、結晶中において、フェニル基置換されていないサイトは、隣の分子との強い $\pi$ - $\pi$ スタッキング相互作用の影響を受けており、その為、結晶中では溶液中とは異なる平面型のコンフォメーションをとるものであると説明された。これらの結果から、歪みを持つフタロシアニン誘導体においては、溶液中の分光学データを解析する際に結晶構造をそのまま溶液中での分子構造として考えてはいけないという結論を導いた。このことを考慮して、分子軌道計算を行い、フタロシアニン骨格が歪みを持つことでQ帯が長波長シフトすること、および通常の平面型フタロシアニンでは対称性から禁制である遷移が一部許容化していることを実験的に観測し、帰属することに成功した。

第六章は段階的に電子吸引性のピラジン環で置換されたフタロシアニン誘導体の合成と分光学的、電気化学的な物性評価を行ったものである。改良型リチウム法を開発し、これまで困難であるとされてきた隣接二置換型のピラジン縮合型誘導体の高効率の合成に初めて成功し、この化合物について各種NMR分光法を用いて詳細な構造決定を行った。得られた誘導体は全て1本の分裂していないQ帯を示し、Q帯波長は縮合したピラジン環の数とおおよそ加成的な相関が見られた。電気化学測定の結果から、ピラジン環はフタロシアニン骨格に縮合した状態であっても電子吸引性基として働くことが明らかとなった。即ち、第一還元電位と第一酸化電位の両方がピラジン環の縮合によって正側にシフトすることが実験的に確認された。シフトの程度は酸化側で大きく、還元側で小さい、即ちHOMOが大きく変化するのに対して、LUMOの変化は小さいことが分かった。共鳴ラマン測定によって骨格が歪んだ誘導体においては骨格内の二重結合性が低下することが示された。

第七章はベンゼン環を共有する平面型フタロシアニンダイマーについて、電子吸収およびMCD測定を行い、その結果をバンドデコンボリューション法を用いて解析したものである。解析結果を分子軌道計算の結果と比較し、吸収スペクトルに見られる各吸収帯の帰属を行うことで分子構造と吸収スペクトルの相関について考察した。

第8章では本論文を総括し、低対称フタロシアニンの化学における本論文から導かれる結論と展望を述べた。

付録AはMCD分光法の基礎で、特にフタロシアニンの化学を理解するのに必要な知識を纏めたものである。

付録Bは歪みフタロシアニンの解析の為に本論文の研究の為に新たに開発したカラーマップ解析プログラムについて述べたものである。

付録C, Dはそれぞれ本論文に登場する化合物、結晶のNMRおよび結晶データを纏めたものである。

本論文と密接に関係し、本文を理解する助けとなる著者自身の論文は付録Eに纏められている。

## 論文審査の結果の要旨

本論文は特異的な共役構造を有する新規なフタロシアニン誘導体に関する、合成と分光学的、電気化学的物性に関して纏めた物であり、全8章および付録として5章からなる。

第一章は本論文全体の序章であり、低対称フタロシアニン研究の歴史的背景を簡単に纏め、本論文の目的を述べたものである。又第八章は本論文を総括し、結論と展望を述べた。

第二章は一置換および隣接二置換型テトラアザポルフィリン (TAP) の選択的合成法とそれらの分光学的、電気化学的性質についての研究を纏めた。一置換型TAPは主吸収帯であるQ帯に分裂が見られ、縮合する芳香環のサイズが大きい程分裂幅が大きい事を示した。隣接二置換型TAPではQ帯の分裂は見られず、骨格の拡大に伴って、段階的なQ帯の長波長化を観測した。TAP骨格に基づく第一還元電位、第一酸化電位は縮合環サイズが大きくなるほど負側にシフトしたが、その程度は酸化電位側、即ちHOMOで大きく、LUMOに相当する還元電位の変化は小さかった。結果は分子軌道計算でも裏付けられた。

第三章と四章では2,3-ナフト環または1,2-ナフト環が縮合し、テトラメチルスクシノニトリルを還元サイトとして用いたテトラアザクロリン (TAC)、バクテリオクロリン (TABC)、およびイソバクテリオクロリン (TAiBC) の合成とそれらの分光学的、電気化学的性質についての研究を纏めた。得られた化合物についてNMR、X線結晶構造解析、吸収、磁気円偏光二色性 (MCD) を含む各種分光学、電気化学測定を用いて構造と性質を詳細に調べた。結晶構造解析よりTAiBCの還元サイトは平面から歪んだ構造を有している事が判明し、分光学的、電気化学的データの結果は分子軌道計算からも支持された。DFT法で振動スペクトルの解析を行い、構造と振動スペクトルの相関に成功した。

第五章と六章では1,4,8,11,15,18,22および(または)25位にフェニル基を置換した一連の亜鉛フタロシアニンおよびそのピラジン誘導体について、合成、構造決定、物性評価を行った。各化合物の立体構造(歪み構造)はX線結晶構造解析によって評価した。分子軌道計算を行い、フタロシアニン骨格が歪みを持つことでQ帯が長波長シフトする事、および通常の平面型フタロシアニンでは対称性から禁制である遷移が一部許容化した事を示した。ピラジン環は電子吸引性基として働く事が判明した。

第七章はベンゼン環を共有する平面型フタロシアニンダイマーの電子吸収とMCD測定を行い、各吸収帯の帰属を行った。

以上、福田貴光提出の論文は特異的な共役構造を有するPc類の合成と、それらの分光学的、電気化学的性質を理論的に解釈した研究として高く評価される。本論文は、福田貴光が自立して研究活動を行うに必要な研究能力と十分な学識を有することを示す。従って、福田貴光提出の論文は、博士(理学)の学位論文として合格と認める。